



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> :</b> <b>C07C 323/12, 43/13</b> <b>A61K 7/00, C07C 317/18</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 93/11103</b> <b>(43) Date de publication internationale: 10 juin 1993 (10.06.93)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR92/01140 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 3 décembre 1992 (03.12.92) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 91/15019 4 décembre 1991 (04.12.91) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement) :</b> MAHIEU, Claude [FR/FR]; 90, avenue de Villiers, F-75017 Paris (FR). BOLLENS, Eric [FR/FR]; 107 avenue du Maréchal-Leclerc, F-94410 Saint-Maurice (FR). MELLUL, Myriam [FR/FR]; 17, allée du Parc de la Bièvre, F-94240 L'Hay-les-Roses (FR).		<b>(74) Mandataire:</b> BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR). <b>(81) Etats désignés:</b> CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
<b>(54) Title:</b> FLUORINATED HYDROCARBON COMPOUNDS, THEIR USE IN COSMETIC COMPOSITIONS, METHOD OF PREPARING THEM AND COSMETIC COMPOSITIONS CONTAINING THEM <b>(54) Titre:</b> COMPOSES HYDRO-FLUORO-CARBONES, LEUR UTILISATION DANS DES COMPOSITIONS COSMETIQUES, LEUR PROCÉDE DE PREPARATION ET LES COMPOSITIONS COSMETIQUES EN COMPORTANT <b>(57) Abstract</b> <p>Fluorinated hydrocarbon compounds have formula (I): <math>R_F-(CH_2)_n-X-[C_3H_5(OH)]-(Y)_x-R_H</math>, in which <math>C_3H_5(OH)</math> represents structures (Ia) or (Ib): <math>R_F</math> is a perfluorinated <math>C_4-C_{20}</math> alkyl radical or a mixture of perfluorinated <math>C_4-C_{20}</math> radicals; <math>R_H</math> is a straight or branched <math>C_1-C_{22}</math> alkyl radical or a mixture of straight or branched <math>C_1-C_{22}</math> alkyl radicals or an aryl or aralkyl radical; <math>n</math> is from 0 to 4; <math>X</math> stands for O, S, (a) or (b); <math>x</math> stands for 0 or 1; <math>Y</math> stands for O, S, (a) or (b); with the proviso that when <math>X = S</math>, (a) or (b), <math>Y</math> is not S, (a) or (b). The use of said compounds as amphiphilic compounds, the method of preparing them, and the cosmetic compositions containing them are also disclosed.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH_2- \\   \\ OH \\ (Ia) \end{array}</math> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\   \\ CH_2OH \\ (Ib) \end{array}</math> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> <p>(a)</p> <math display="block">\begin{array}{c} S \\ \downarrow \\ O \end{array}</math> </div> <div style="text-align: center;"> <p>(b)</p> <math display="block">\begin{array}{c} O \quad O \\ \diagdown \quad / \\ S \end{array}</math> </div> </div>		
<b>(57) Abrégé</b> <p>La présente invention concerne des composés hydro-fluoro-carbonés de formule (I): <math>R_F-(CH_2)_n-X-[C_3H_5(OH)]-(Y)_x-R_H</math> dans laquelle <math>C_3H_5(OH)</math> représente les structures (Ia) ou (Ib), <math>R_F</math> représente un radical alkyle perfluoré en <math>C_4-C_{20}</math> ou un mélange de radicaux perfluorés en <math>C_4-C_{20}</math>; <math>R_H</math> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en <math>C_1-C_{22}</math> ou un mélange de radicaux alkyle linéaires ou ramifiés en <math>C_1-C_{22}</math> ou un radical aryle ou aralkyle; <math>n</math> est compris entre 0 et 4; <math>X</math> représente O, S, (a) ou (b); <math>x</math> représente 0 ou 1; <math>Y</math> représente O, S, (a) ou (b); sous réserve que lorsque <math>X = S</math>, (a) ou (b), <math>Y</math> n'est pas S, (a) ou (b). Elle concerne également leur utilisation comme composés amphiphiles, leur procédé de préparation ainsi que les compositions cosmétiques les comportant.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	GN	Guinée	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	PL	Pologne
BJ	Bénin	IE	Irlande	PT	Portugal
BR	Brésil	IT	Italie	RO	Roumanie
CA	Canada	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SK	République slovaque
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	SN	Sénégal
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Allemagne	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DK	Danemark	MI	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
ES	Espagne	MN	Mongolie	VN	Viet Nam
FI	Finlande				

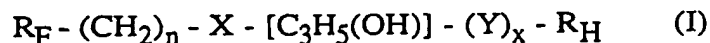
Composés hydro-fluoro-carbonés, leur utilisation dans des compositions cosmétiques, leur procédé de préparation et les compositions cosmétiques en comportant.

5 La présente invention concerne des composés hydro- et fluoro-carbonés utiles notamment dans des compositions cosmétiques, et leur procédé de préparation ainsi que des compositions cosmétiques comportant ces composés.

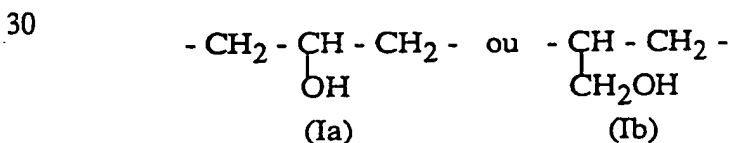
10 Il est connu d'utiliser des perfluoropolyéthers, notamment dans des procédés de nettoyage, de protection, de maquillage de la peau ou bien de lavage des cheveux. Ces composés sont connus pour leur basse tension superficielle et leur facilité d'étalement, mais présentent une solubilité dans la plupart des fluides très réduite, excepté dans les fluides fluorés, ce qui rend très difficile leur formulation dans des compositions cosmétiques. Certains de ces composés, les perfluoro-méthylisopropyléthers, sont connus sous le nom de "FOMBLIN HC", commercialisés par la Société MONTEFLUO.

20 La demanderesse a maintenant découvert des composés nouveaux qui, contrairement aux FOMBLIN connus, présentent une bonne solubilité, notamment dans les solvants classiques utilisés en cosmétique comme les alcools inférieurs, ainsi que les corps gras et huiles usuels. Leur caractère amphiphile, leurs propriétés et leur compatibilité avec les solvants permettent notamment de préparer des compositions homogènes et stables, et par exemple d'assurer une bonne stabilité des émulsions dans laquelle ils interviennent.

25 Ainsi, la présente invention concerne les composés de formule :



dans laquelle  $C_3H_5(OH)$  représente les structures :

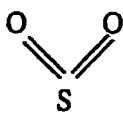


35  $R_F$  représente un radical alkyle perfluoré en  $C_4-C_{20}$  ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés en  $C_4-C_{20}$ ;

$R_H$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{22}$  ou un mélange de radicaux alkyle linéaires ou ramifiés en  $C_1-C_{22}$  ou un radical aryle ou aralkyle;

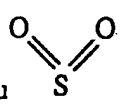
$n$  est compris entre 0 et 4;

5

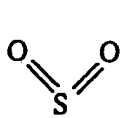
X représente  $O, S, S$  ou  ;

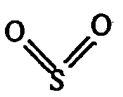
$x$  représente O ou 1 ;

10

Y représente  $O, S, S$  ou  ;

15

sous réserve que lorsque  $X = S, S$  ou  ,

Y n'est pas  $S, S$  ou  .

20

Parmi ces composés, les composés préférés sont ceux pour lesquels  $R_F$  désigne un radical alkyle perfluoré en  $C_6-C_{12}$ ,  $R_H$  désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_3-C_{18}$ , un radical aryle en  $C_6-C_{10}$  ou un radical aralkyle en  $C_7-C_{15}$  et  $n$  est 2.

De préférence,  $X$  est O ou S et  $Y$  est O.

25

Parmi les radicaux alkyle linéaires ou ramifiés, on peut citer notamment les radicaux butyle, octyle, 2-éthylhexyle, décyle, dodécyle, tétradécyle, hexadécyle, 2-hexyldécyle, stéaryle et isostéaryle.

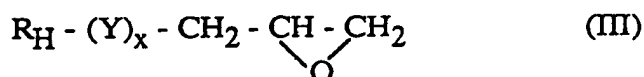
30

Parmi les radicaux aralkyle, on peut citer notamment les radicaux 4-nonylphényle et benzyle, et parmi les radicaux aryle, le radical phényle.

Les composés de formule (I) selon l'invention peuvent être préparés en mettant en oeuvre la réaction d'un composé fluoré à hydrogène acide de formule (II) :



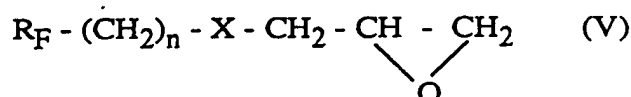
avec un époxyde de formule (III) :



ou la réaction d'un composé hydrocarboné à hydrogène acide de formule (IV) :



avec un époxyde fluoré de formule (V) :



en présence d'un composé basique ou acide jouant le rôle de réactif ou de catalyseur, pour obtenir le composé de formule (I) correspondant, les substituants  $R_F$ ,  $R_H$ ,  $n$  et  $x$  ayant dans les formules (II) et (III), (IV) et (V), la même signification que dans la formule (I) et  $X$  désignant O ou S,  $Y$  désignant O ou S, sous réserve que lorsque  $X$  est S,  $Y$  n'est pas S,

et en oxydant éventuellement la fonction mercaptan en sulfoxyde ou sulfone avec de l'eau oxygénée.

Les composés de formule (V) sont décrits notamment dans le brevet US 3976698 ou dans les demandes de brevet EP 300358 et DE 2018461.

Lorsque  $X$  représente S dans la formule (II) ou (IV), on utilise de préférence un composé basique.

Les composés jouant le rôle de réactif ou de catalyseur peuvent donc être basiques, tels que les métaux alcalins, les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les alcoolates des métaux alcalins tels que les méthylates ou tertiobutylates, les hydrures alcalins tels que l'hydruire de sodium, les amines tertiaires telles que la pyridine ou la triéthylamine. Ils peuvent aussi être des bases de Lewis parmi lesquelles on peut citer les fluorures de césium, de rubidium, de potassium. Ces composés peuvent être également supportés sur un

solide tel que l'alumine. De préférence, on utilise un alcoolate alcalin comme le méthylate de sodium ou une amine tertiaire comme la pyridine.

5 Ces composés peuvent également être acides, notamment lorsque le produit de départ de formule (II) ou (IV) est un alcool. De tels acides peuvent être les acides minéraux ou leurs sels avec des amines tertiaires ou encore des acides dits de Lewis tels que le trifluorure de bore, le tétrachlorure d'étain, le pentachlorure d'antimoine, utilisés seuls, en solution ou associés à un support usuel.

10 La concentration des composés acides ou basiques jouant le rôle de réactif ou de catalyseur et mis en oeuvre dans la réaction de préparation des composés de formule (I) peut être comprise entre 1 et 100% molaire, de préférence entre 2 et 10% molaire par rapport au composé fluoré à hydrogène acide de formule (II) ou (IV).

15 La réaction de préparation peut être mise en oeuvre en présence de solvant ou en l'absence de solvant.

20 Comme solvant, on peut utiliser des hydrocarbures aliphatiques tels que l'heptane, l'hexane ou des hydrocarbures cycliques tels que le cyclohexane, des hydrocarbures aromatiques tels que le toluène, des éthers tels que l'éther éthylique ou isopropylique, des éthers cycliques tels que le dioxanne, ou bien encore l'acétonitrile, le diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidone, le diméthylacétamide.

25 Lorsque le composé de formule (II) ou (IV) est un thiol ( $X=S$ ), les alcools tels que le méthanol, l'éthanol ou l'isopropanol peuvent aussi être utilisés comme solvant.

30 Pour préparer les composés selon l'invention, on peut mélanger d'abord le composé à hydrogène acide de formule (II) ou (IV) avec le réactif ou catalyseur acide ou basique, sous atmosphère inerte. Pour réaliser le mélange, on peut opérer à une température comprise entre 20 et 180°C, de préférence entre 50 et 150°C. Par atmosphère inerte, on entend par exemple une atmosphère d'azote, d'argon ou d'hélium.

Le mélange peut être effectué, selon la nature du composé à hydrogène acide et du réactif ou catalyseur, en l'absence ou en présence de solvant.

35 On ajoute au mélange obtenu l'époxyde de formule (III) ou (V),

cette addition pouvant s'effectuer en une seule fois ou progressivement, sur une période pouvant aller de 30 minutes à 2 heures par exemple.

Le temps de réaction est alors compris entre environ 1 heure et 24 heures, de préférence entre 1 heure et 3 heures.

Le composé issu de la réaction peut être oxydé lorsque celui-ci contient une fonction mercaptan, en sulfoxyde ou en sulfone, en présence d'eau oxygénée en milieu acide, selon des méthodes connues, notamment dans les demandes de brevet français FR 2 099 092 et FR 2 516 920.

Il peut être en outre nécessaire de neutraliser le mélange obtenu, et on peut séparer le composé synthétisé de façon usuelle, par distillation, par exemple.

Lorsque la réaction de préparation des composés de formule (I) est effectuée en présence de composé basique, elle conduit uniquement à des composés pour lesquels  $C_3H_5(OH)$  représente le groupement (Ia). Dans le cas où la réaction est effectuée en présence de composé acide, on peut obtenir un mélange de deux composés correspondant aux significations (Ia) et (Ib) de  $C_3H_5(OH)$ .

Les composés selon l'invention peuvent se présenter sous forme d'huile ou sous forme solide à la température ambiante.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation des produits de formule (I), composés amphiphiles, notamment dans des compositions cosmétiques.

De façon générale, ces composés utilisés dans des compositions cosmétiques permettent d'en améliorer les propriétés cosmétiques. Ils confèrent de la douceur, de la brillance et un toucher non collant aux matières kératiniques telles que la peau, les cheveux et les ongles. Par ailleurs, certains de ces composés se présentant sous forme d'huile incolore, ils peuvent permettre d'obtenir des émulsions transparentes.

C'est pourquoi la présente invention concerne également des compositions cosmétiques caractérisées en ce qu'elles comportent au moins un composé de formule (I) définie ci-dessus.

Ces compositions peuvent se présenter sous forme d'émulsions, de laits ou de crèmes, de lotions huileuses ou oléoalcooliques, sous forme

de gels gras ou oléocalcooliques, de dispersions vésiculaires à base de lipides amphiphiles ioniques ou non-ioniques, de bâtonnets solides, de pâte, de spray ou de mousse aérosol.

5 Selon la forme des compositions auxquelles sont incorporés les composés de l'invention, ces compositions comportent par ailleurs les adjuvants et additifs usuels pour la forme choisie.

10 Plus précisément, ces compositions peuvent être des laits et des crèmes pour les soins de la peau ou des cheveux, des crèmes, lotions ou laits démaquillants, des crèmes, gels, laits ou lotions anti-solaire, des crèmes ou mousses de rasage, des lotions après-rasage, des shampooings ou des après-shampooings, des déodorants corporels, des pâtes dentifrices, des laques, des produits de soin des lèvres ou des ongles.

15 Ces compositions cosmétiques peuvent être également utilisées comme produit de maquillage des cils, des sourcils, des ongles, des lèvres ou de la peau comme les crèmes de traitement de l'épiderme, des fonds de teint, des bâtons de rouge à lèvres, des fards à paupières ou à joues, des eye-liners ou mascara, des vernis à ongles, par exemple.

20 Selon l'invention, les composés de formule (I) représentent de 0,1 à 25%, et de préférence de 0,1 à 15% du poids total de la composition.

25 Parmi les adjuvants usuels pour ce genre de composition, peuvent être présents en outre dans les compositions selon l'invention, des corps gras usuels, des solvants organiques, des silicones, les épaississants, les adoucissants, des filtres solaires UV-A ou UV-B ou à bande large, des agents anti-mousses, des agents hydratants, des humectants, des parfums, des conservateurs, des tensio-actifs, des charges, des séquestrants, des émulsionnants, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, 30 des anti-perspirants, des agents alcalinisants, des colorants, des pigments, des agents propulseurs, des anti-oxydants et des anti-radicaux libres.

35 Plus précisément, comme corps gras, on peut utiliser une huile ou une cire ou leur mélange, des acides gras, des alcools gras, des esters d'acides gras tels que les triglycérides d'acides gras en C<sub>6</sub> à C<sub>18</sub>, de la



vaseline, de la paraffine, de la lanoline, de la lanoline hydrogénée ou acétylée.

5 Parmi les huiles, on peut citer les huiles minérales, animales, végétales ou les huiles de synthèse, et notamment l'huile de vaseline, de paraffine, de ricin, de jojoba, de sésame, ainsi que les huiles et des gommages de silicone et les isoparaffines.

10 Parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse, on peut notamment citer les cires d'abeille, de Caroube, de Candelila, les ozokérites, les cires microcristallines ainsi que les cires et résines de silicone.

15 Parmi les solvants organiques usuellement utilisés dans les compositions cosmétiques, on peut citer plus précisément les mono-alcools ou polyalcools inférieurs en  $C_1$  à  $C_6$  comme l'éthanol, l'isopropanol, le propylèneglycol, le glycérol, le sorbitol, les cétones telles que l'acétone, les esters tels que l'acétate de butyle ou l'acétate d'éthyle, le toluène, par exemple.

A titre d'agent épaississant, on peut citer les dérivés de cellulose, les dérivés d'acide polyacrylique, les gommages de guar ou de caroube, ainsi que la gomme de xanthane, par exemple.

20 Parmi les tensio-actifs, on peut citer notamment les tensio-actifs non-ioniques tels que les alkyl( $C_8$ - $C_{24}$ )polyglycosides où le nombre de motif glucoside est compris entre 1 et 15 et les tensio-actifs non-ioniques du type polyglycérolé.

25 Les alkylpolyglycosides sont notamment les produits vendus sous la dénomination APG, tels que les produits APG 300, APG 350, APG 500, APG 550, APG 625, APG base 10-12; les produits vendus par la Société SEPPIC sous les dénominations TRITON CG 110 et TRITON CG 312.

30 Les composés polyglycérolés sont les dérivés qui résultent de la condensation de 1 à 10, de préférence de 2 à 6 moles de glycidol par mole d'alcool ou d'alphadiol en  $C_{10}$ - $C_{14}$ , de diglycolamide d'acides gras en  $C_{12}$ - $C_{18}$ , tels que décrits dans les brevets FR 1 477 048, 2 328 763, 2 091 516, 2 169 787.

35 Les dispersions vésiculaires de lipides amphiphiles ioniques ou non-ioniques citées ci-dessus, peuvent être préparées selon des

procédés usuels dont on trouve une liste non limitative dans "Les liposomes en biologie cellulaire et pharmacologie" Edition INSERM/John Libbery Eurotext, (1987), p. 6 à 18.

5 Pour les compositions sous forme de pâte dentifrice, on peut utiliser les adjuvants et additifs usuels comme des agents de polissage tels que la silice, des agents actifs comme les fluorures tels que le fluorure de sodium, et éventuellement des agents édulcorants tels que le saccharinate de sodium.

10 Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention et ne sauraient être considérés comme limitatifs de sa portée.

**EXEMPLES DE PREPARATION****EXEMPLE 1****1-(2'-F-hexyléthylthio) 3-(2''-éthylhexyloxy)-2-propanol**

5

a) en présence de méthylate de sodium :

10

A la température de 25°C, sous agitation et sous courant d'azote, on ajoute à 152 g de 2-F-hexyléthanethiol, 3,6 g d'une solution méthanolique de méthylate de sodium (environ 30% - 5,54 meq g<sup>-1</sup>) en une minute.

Le mélange est chauffé à 70°C. On évapore sous vide le méthanol présent dans le milieu.

15

Le 2-éthylhexylglycidyléther (74,4 g) est ensuite ajouté goutte-à-goutte en une heure. On maintient la température du mélange entre 60 et 70°C au cours de l'addition de l'époxyde.

A la fin de l'addition, la température est amenée à 25°C.

Le mélange est neutralisé à l'aide de 20 ml de HCl Normal.

20

Le 1-(2'-F-hexyléthylthio)3-(2''-éthylhexyloxy)2-propanol est séparé par distillation : Eb = 141°C/66,5 Pa.

On obtient 175 g (77%) d'une huile translucide incolore.

**Analyse élémentaire :**

25

	% C	% H	% S	% F
Calculé	40,28	4,80	5,66	43,60
30 Mesuré	40,37	4,82	5,55	43,74

b) en présence de fluorure de potassium déposé sur alumine :

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit 304 g de 2-F-hexyléthane-thiol. Sous courant d'azote, on ajoute 7,6 g de fluorure de potassium déposé sur alumine ( $5,5 \cdot 10^{-3}$  mole de  $F^-$  /g). En maintenant la température à 40°C, on additionne 148,8 g de 2-éthylhexylglycidyl-éther en 2 heures. Le mélange est laissé sous agitation à 25°C pendant 4 heures.

500 ml de dichlorométhane sont ajoutés ensuite au mélange réactionnel.

Le fluorure de potassium déposé sur alumine est alors éliminé par filtration sur verre fritté n°4. Après évaporation du dichlorométhane, le 1-(2'-F-hexyléthylthio)-3-(2"-éthylhexyloxy)-2-propanol est séparé par distillation sous pression réduite (148-150°C/6,65 Pa).

On obtient 340 g (75%) d'une huile incolore.

Analyse élémentaire :

	% C	% H	% S	% F
Calculé	40,28	4,80	5,66	43,60
Mesuré	39,94	4,75	5,38	43,76

EXEMPLE 21-(2'-F-octyléthylthio)3-(2''-éthylhexyloxy)-2-propanol

Le composé est préparé de façon analogue à la préparation décrite à l'exemple 1 où l'on utilise :

- 288 g de 2-F-octyléthanethiol
- 5,4 g d'une solution méthanolique de méthylate de sodium (5,54 meq g<sup>-1</sup>)
- 111,6 g de 2-éthylhexylglycidyléther
- 30 ml de HCl normal

On obtient 337 g (81%) d'une huile translucide incolore.

Analyse élémentaire :

	% C	% H	% S	% F
Calculé	37,84	4,08	4,81	48,46
Mesuré	37,83	4,06	4,20	47,45

EXEMPLE 31-(2'-F-octyléthylthio)3-butyloxy 2-propanol

5 Selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1, on condense en 1 heure 40 g (0,31 mole) d'éther de butyle et de glycidyle sur 147,7 g (0,31 mole) de 2-F-octyléthanethiol, en présence de 2,75 g de solution méthanolique de méthylate de sodium (5,54 meq g<sup>-1</sup>). En fin de réaction, le mélange est neutralisé par 15,5 ml de HCl Normal.

10 Après distillation (138° - 142°C/6,65 Pa), on obtient 153 g de 1-(2'-F-octyléthylthio)3-butyloxy 2-propanol sous forme d'une huile incolore.

Rendement = 80%.

Analyse élémentaire :

15

		% C	% H	% S	% F
20	Calculé	33,45	3,14	5,25	52,92
	Mesuré	33,52	3,23	5,14	52,67

EXEMPLE 41-(2'-F-octyléthylthio)3-phénoxy 2-propanol

5 A la température de 25°C, sous agitation et sous courant d'azote, on additionne à 144 g (0,3 mole) de 2-F-octyléthanethiol en solution dans 250 ml d'éther diisopropylique, 2,65 g d'une solution méthanolique de méthylate de sodium (5,65 meq g<sup>-1</sup>).

10 Le mélange est chauffé à 60°C. En maintenant la température entre 55 et 65°C, on ajoute goutte à goutte, en 45 minutes, 45 g (0,3 mole) de phénylglycidyléther.

En fin de réaction, le mélange est neutralisé par 15 ml de HCl normal.

Après évaporation du solvant, on obtient un produit pâteux de couleur jaune pâle.

15 Le 1-(2'-F-octyléthylthio)-3-phénoxy-2-propanol est purifié par distillation (166-168°C/13,3 Pa).

On obtient 115 g d'un solide blanc.

Rendement : 65%

Point de fusion : 64°C.

20 Analyse élémentaire :

		% C	% H	% S	% F
25	Calculé	36,20	2,40	5,09	51,24
	Mesuré	36,20	2,38	4,94	51,19

EXEMPLE 51-(2'-F-hexyléthylthio)3-dodécyloxy 2-propanol

5 Selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1, on condense en 1  
heure 30 minutes 121 g (0,5 mole) de dodécylglycidyléther sur 190 g  
(0,5 mole) de 2-F-hexyléthanethiol en présence de 4,42 g de solution  
méthanolique de méthylate de sodium ( $5,65 \text{ meq g}^{-1}$ ).

En fin de réaction, le mélange est neutralisé par 25 ml de HCl  
normal.

10 Le produit est purifié par distillation moléculaire en deux  
passages.

1er passage :

Température de l'huile =  $80-90^{\circ}\text{C}$  sous un vide de 0,13 Pa.

15 On obtient 180 g de produit brut.

2ème passage :

Température de l'huile =  $130^{\circ}\text{C}$  sous un vide de 0,13 Pa, le produit  
attendu distille.

20 On obtient 157 g d'une huile parfaitement incolore qui est le 1-(2'-F-  
hexyléthylthio)3-dodécyloxy 2-propanol.

Rendement = 50%.

Analyse élémentaire :

25		% C	% H	% S	% F
	Calculé	44,37	5,67	5,15	39,67
30	Mesuré	44,34	5,63	4,92	39,83



EXEMPLE 61-(2'-F-hexyléthylthio)2-décanol

5 Selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1, on condense en 1 heure 30 minutes 78 g (0,5 mole) de 1,2-époxydécane avec 130 g (0,5 mole) de 2-F-hexyléthanethiol en présence de 4,4 g de solution méthanolique de méthylate de sodium ( $5,65 \text{ meq g}^{-1}$ ).

En fin de réaction, le mélange est neutralisé par 25 ml de HCl Normal.

10 Après distillation ( $165-170^{\circ}\text{C}/66,5 \text{ Pa}$ ), on obtient 216 g d'un solide amorphe de couleur blanche qui est le 1-(2'-F-hexyléthylthio) 2-décanol.

Rendement = 81%.

Point de fusion =  $47^{\circ}\text{C}$ .

15 Analyse élémentaire :

	% C	% H	% S	% F
20 Calculé	40,30	4,70	5,98	46,04
Mesuré	40,06	4,62	6,13	45,63

EXEMPLE 71-(2'-F-hexyléthylthio)2-hexanol

5 Selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1, on condense en 1 heure 30 minutes 50 g (0,5 mole) de 1,2-époxyhexane avec 190 g (0,5 mole) de 2-F-hexyléthanethiol en présence de 4,4 g de solution méthanolique de méthylate de sodium (5,65 meq g<sup>-1</sup>).

En fin de réaction, le mélange est neutralisé par 25 ml de HCl Normal.

10 Après distillation (128°C/133 Pa), on obtient 171 g de 1-(2'-F-hexyléthylthio)2-hexanol sous la forme d'une huile parfaitement incolore.

Rendement = 71%.

15 Analyse élémentaire :

		% C	% H	% S	% F
20	Calculé	35,01	3,57	6,68	51,42
	Mesuré	34,77	3,49	6,72	51,92

EXEMPLE 81-(2'-F-octyléthylthio)2-hexanol

5 Selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1, on condense en 1 heure, 30 g (0,3 mole) de 1,2-époxyhexane avec 144 g (0,3 mole) de 2-F-octyléthanethiol en présence de 2,7 g de solution méthanolique de méthylate de sodium (5,65 meq g<sup>-1</sup>).

En fin de réaction, le mélange est neutralisé par 15 ml de HCl Normal.

10 Après distillation (154°C/133 Pa), on obtient 115 g d'un solide blanc amorphe qui est le 1-(2'-F-octyléthylthio)2-hexanol.

Rendement = 67%.

Point de fusion = 45°C.

15 Analyse élémentaire :

	% C	% H	% S	% F
20 Calculé	33,11	2,95	5,53	55,65
Mesuré	33,26	2,93	5,30	55,60

EXEMPLE 91-(2'-F-hexyléthoxy)-3-(2''-éthylhexyloxy)-2-propanol

5 Dans un réacteur de 1 litre, on introduit 546 g (1,5 mole) de 2-F-hexyléthanol.

On ajoute à 25°C et sous atmosphère d'azote 5,61 g de tertiobutylate de potassium. Le mélange est agité à 25°C pendant 30 minutes pour solubiliser le tertiobutylate dans le 2-F-hexyléthanol.

10 Le mélange est porté à 150°C et on additionne en 75 minutes 93 g (0,5 mole) de 2-éthylhexylglycidyléther.

Après 24 heures de réaction à 150°C, on ajoute 5,61 g de tertiobutylate de potassium. On renouvelle cette opération deux fois à des intervalles de temps de 24 heures.

15 Le 2-F-hexyléthanol en excès est alors évaporé et on obtient par distillation 68 g (20%) de 1-(2'-F-hexyléthoxy)-3-(2''-éthylhexyloxy)-2-propanol.

Point d'ébullition = 145°C sous 13,3 Pa.

Analyse élémentaire :

20		% C	% H	% F
	Calculé	41,46	4,94	44,87
25	Mesuré	41,55	4,99	45,01

EXEMPLE 10

Mélange de 1-(2'-F-hexyléthoxy)-3-(2''-éthylhexyloxy)-2-propanol  
et de 2-(2'-F-hexyléthoxy)-3-(2''-éthylhexyloxy)-1-propanol  
(mélange 70-30)

5

Dans un réacteur de 2 litres, on introduit 1640 g (4,5 moles) de 2-F-hexyléthanol. Sous atmosphère d'azote et à 25°C, on ajoute 4,4 ml d'éthérate de trifluorure de bore.

10

Le mélange est porté à 80°C et 111,6 g (0,6 mole) de 2'-éthylhexyl glycidyléther sont additionnés goutte à goutte en 1 heure en maintenant la température entre 79° et 82°C. A la fin de l'addition, le mélange est chauffé 90 minutes à 80°C  $\pm$  2°C. Après retour à température ambiante, le mélange est lavé deux fois par 300 ml d'eau osmosée puis par 300 ml d'eau pH=8 (NaOH). Après décantation, la

15

phase organique est distillée. Le 2-F-hexyléthanol est éliminé dans un premier temps (40-42°C/6,65 Pa), puis le produit mixte est obtenu avec un rendement de 70% (230 g) sous la forme d'un mélange d'isomères dont la proportion relative a été déterminée par RMN  $^{13}\text{C}$ .

20

1-(2'-F-hexyléthoxy)-3-(2''-éthylhexyloxy)-2-propanol : 70%  
 2-(2'-F-hexyléthoxy)-3-(2''-éthylhexyloxy)-1-propanol : 30%.

Analyse élémentaire :

25

	% C	% H	% F
--	-----	-----	-----

Calculé	41,46	4,94	44,87
---------	-------	------	-------

30

Mesuré	41,64	4,98	44,71
--------	-------	------	-------

EXEMPLE 111-(2'-F-hexyléthylthio)-3-(2''-hexyldécyloxy)-2-propanol

5 Dans un réacteur de 250 ml, placé sous courant d'azote, on introduit à 25°C 63,4 g (0,17 mole) de 2-F-hexyléthanethiol puis 0,35 g de pyridine. Le mélange est chauffé progressivement pour atteindre 70°C en 40 minutes.

En maintenant la température à 70°C, on additionne en 25 minutes 49,7 g (0,17 mole) de 2-hexyldécylglycidyléther.

10 Lorsque l'addition est terminée, la température est maintenue 18 heures à 70°C. Après retour à 25°C, le produit est traité pour 200 ml d'eau, pH = 5 (par addition de HCl). Après décantation, suivie de deux lavages successifs de la phase organique récupérée par chaque fois 200 ml d'eau distillée, le produit est étêté par distillation sous vide (huile  
15 220°C - vide 1,33 Pa).

Le produit est ensuite purifié par distillation moléculaire (huile 190°C - vide 0,13 Pa). On obtient ainsi 74 g (66%) d'une huile ambrée.

Analyse élémentaire :

20

	% C	% H	% S	% F
--	-----	-----	-----	-----

Calculé	47,70	6,39	4,72	36,39
---------	-------	------	------	-------

25

Mesuré	47,07	6,33	4,66	36,08
--------	-------	------	------	-------

EXEMPLE 121-(2'-F-octyléthoxy)-3-(octylthio)-2-propanol

5 Selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1, on condense en 75 minutes, 130,5 g (0,25 mole) de 2-F-octyléthylglycidyléther sur 36,5 g (0,25 mole) d'octanethiol, en présence de 2,21 g de solution méthanolique de méthylate de sodium (5,65 meq g<sup>-1</sup>). En fin de réaction, le mélange est neutralisé par 12,5 ml de HCl normal.

10 Après distillation (172°C/266 Pa), on obtient 76 g de 1-(2'-F-octyl éthoxy)-3-(octylthio)-2-propanol qui se présente, à pression atmosphérique, sous forme d'un solide blanc de point de fusion égal à 30°C. Les spectres RMN <sup>13</sup>C et de masse sont conformes à la structure attendue.

15 Analyse élémentaire :

		% C	% H	% S	% F
20	Calculé	37,84	4,08	4,81	48,46
	Mesuré	37,95	4,08	4,72	48,40

EXEMPLE 131-(2'-F-hexyléthanesulfoxy)-3-(2''-éthylhexyloxy)-2-propanol

5 Dans un réacteur de 100 ml, on mélange 8,5 ml d'eau oxygénée à 30% avec 0,1 ml d'acide acétique. On ajoute à 25°C 28,3 g (0,05 mole) de 1-(2'-F-hexyléthanethio)-3-(2''-éthylhexyloxy)-2-propanol préparé à l'exemple 1. La température s'élève à 42°C. Après six heures de réaction, on ajoute 50 ml de dichlorométhane et récupère la phase organique par décantation.

10 Après trois lavages de la phase organique avec 20 ml d'eau distillée, la solution est filtrée puis le solvant est évaporé sous pression réduite.

On obtient alors 23 g (80%) d'une huile visqueuse incolore dont les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  et de masse confirment la structure comme étant celle du 1-(2'-F-hexyléthanesulfoxy)-3-(2''-éthylhexyloxy)-2-propanol.

Analyse Élémentaire :

20		% C	% H	% S	% F
	Calculé	39,20	4,51	5,51	42,48
25	Mesuré	38,87	4,60	5,42	41,96



EXEMPLE 141-(2'-F-hexyléthanesulfonyl)-3-(2''-éthylhexyloxy)-2-propanol

5 Dans un réacteur de 100 ml, on mélange à 25°C, 10 ml d'eau oxygénée à 30% avec 25 ml d'acide acétique et 10 gouttes d'acide sulfurique concentré.

10 La température du mélange est amenée à 10°C. On ajoute à cette température un mélange de 17 g (0,3 mole) de 1-(2'-F-hexyléthane-thio)-3-(2''-éthylhexyloxy)-2-propanol préparé à l'exemple 1 et de 15 ml d'acide acétique.

A la fin de l'addition, après retour à 25°C, le mélange est chauffé à 85°C pendant 3 heures.

15 Lorsque le mélange est revenu à 25°C, la solution est versée sur de la glace sous agitation : le produit est alors extrait au dichlorométhane. La phase organique est ensuite lavée par de l'eau distillée jusqu'au retour à pH neutre.

20 La solution est alors séchée sur sulfate de sodium, filtrée sur papier filtre puis le solvant évaporé sous pression réduite. On obtient 16,2 g (90%) d'un solide blanc dont le point de fusion est 47°C et dont les spectres de masse et de RMN <sup>13</sup>C confirment la structure comme étant celle du 1-(2'-F-hexyléthanesulfonyl)-3-(2''-éthylhexyloxy)-2-propanol.

Analyse élémentaire :

25

	% C	% H	% S	% F
Calculé	38,13	4,55	5,36	41,27
30 Mesuré	38,26	4,49	5,24	41,01

EXEMPLE 15

$F-(CF_2)_n - C_2H_4-S-CH_2-CHOH-CH_2-O-CH_2-CH(C_2H_5)-(CH_2)_3-CH_3$   
 ( $n = 12$ ).

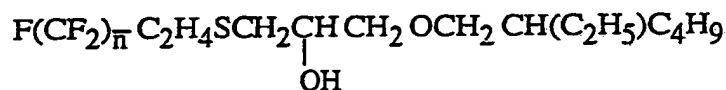
5            150 g de produit constitué d'un mélange de thiols de formule :  
 $F-(CF_2)_n - C_2H_4SH$  avec  $n \geq 10$  et présentant un indice de fonction SH  
 égal à  $1,50 \text{ meq g}^{-1}$  (ce qui correspond à une valeur moyenne de  
 $n = 12$ ), produit commercialisé par la Société ATOCHEM sous la  
 dénomination "FORALKYL EM 10N", sont fondus à  $80^\circ\text{C}$  dans un  
 10 réacteur de 500 ml sous courant d'azote.

Sous agitation, on additionne 3 g de solution méthanolique de  
 méthylate de sodium (solution dosée à  $5,65 \text{ meq g}^{-1}$ ).

A la température de  $85^\circ\text{C}$ , on additionne 41,85 g de 2-éthylhexyl-  
 éther de glycidyle en 40 minutes. On obtient une huile orangée qui  
 15 fige à la température ambiante.

Le produit est purifié par distillation moléculaire. On obtient 150  
 g d'une cire blanche dont le point de fusion (Appareil "Mettler FP 89")  
 est de  $68^\circ\text{C}$ .

La chromatographie en phase vapeur indique que le produit est  
 20 constitué du mélange de produits :



dans les proportions suivantes :

25	$n = 10$	:	10	%
	$n = 12$	:	53	%
	$n = 14$	:	27,6	%
	$n = 16$	:	8,2	%
	$n = 18$	:	1	%
30	$n = 20$	:	0,2	%

Analyse élémentaire :

	C	H	S	F
Mesuré	34,89	3,46	3,70	52,05

EXEMPLE 16Mélange de 1-(2'-F-octyléthoxy)-hexan-2-ol et de 2-(2'-F-octyléthoxy)-hexan-1-ol (49/51)

5 Dans un réacteur de 2 litres, on introduit 1392 g (3 moles) de 2-F-octyléthanol. Sous N<sub>2</sub> et sous agitation, on ajoute 5 ml de BF<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O à 25°C. Le mélange est porté à 80°C et 60 g (0,6 mole) d'époxy-1,2-hexane sont ajoutés goutte à goutte en maintenant la température entre 80 et 85°C. A la fin de l'addition, le mélange est  
10 maintenu sous agitation à 80°C pendant 1 heure.

Après retour à 25°C, le mélange est lavé deux fois par 300 ml d'eau osmosée, une fois par 300 ml d'eau (pH 11 - NaOH) puis une dernière fois par 300 ml d'eau osmosée.

15 Après décantation, le 2-F-octyléthanol en excès est évaporé sous pression réduite (70°C/60 Pa). Le mélange d'isomères 1-(2'-F-octyléthoxy)-hexan-2-ol et 2-(2'-F-octyléthoxy)-hexan-1-ol en proportion 49/51 - dosage effectué par RMN <sup>13</sup>C quantitative - est distillé à 110°C sous 40 Pa.

On obtient 236 g (70%) d'une huile visqueuse incolore.

**EXEMPLES DE FORMULATION****EXEMPLE 1**

- On prépare un shampoing en mélangeant les composés
- 5 suivants :
- Composé de l'exemple 1 0,2 g
  - Lauryléthersulfate de sodium C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>  
(70/30) à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène,  
10 vendu en solution aqueuse à 28% sous  
la dénomination EMPICOL ESB/3FL  
par la Société MARCHON 10 g MA
  - Mélange cocoylamidopropylbétaine/  
monolaurate de glycérol, vendu en  
15 solution aqueuse à 35% sous la  
dénomination TEGO BETAINE HS  
par la Société GOLDSCHMIDT 5 g MA
  - Chlorure de sodium 1 g
  - Hydroxyéthylcellulose vendue sous la  
20 dénomination NATROSOL 250 HHR  
par la Société AQUALON 0,5 g
  - Acide chlorhydrique qs pH=5,5
  - Conservateurs, parfum qs
  - Eau déminéralisée qsp 100 g
- 25 Les cheveux lavés avec ce shampoing sont brillants et faciles à démêler.

On obtient le même résultat en remplaçant, dans la formulation pour shampoing ci-dessus, le composé de l'exemple de préparation 1 par celui de l'exemple de préparation 10.

EXEMPLE 2

On prépare un après-shampooing en mélangeant les composés suivants :

5	- Composé de l'exemple 2	0,5	g
	- Polymère carboxylique vendu sous la dénomination CARBOPOL 940 par la Société GOODRICH	0,5	g
	- Triéthanolamine qs pH=7		
10	- Eau déminéralisée	qsp	100 g

Les cheveux traités avec cet après-shampooing sont lisses et brillants.

EXEMPLE 3

On prépare une pâte dentifrice en mélangeant les composés suivants :

5	- Composé de l'exemple 2	0,5	g
	- Silice précipitée amorphe, vendue sous la dénomination TIXOSIL 333 par la Société RHONE POULENC	8	g
10	- Silice précipitée amorphe, vendue sous la dénomination TIXOSIL 73 par la Société RHONE POULENC	12	g
	- Sel de sodium de carboxyméthylcellulose, vendu sous la dénomination BLANOSE 9M31F par la Société AQUALON	1,3	g
15	- Laurylsulfate de sodium vendu sous la dénomination EMPICOL LXV/E par la Société MARCHON	1,8	g
	- Sorbitol à 70%	30	g
	- Dioxyde de titane	1	g
20	- Parahydroxybenzoate de méthyle	0,2	g
	- Fluorure de sodium	0,22	g
	- Arôme qs		
	- Saccharinate de sodium	0,15	g
	- Eau déminéralisée	qsp 100	g

EXEMPLE 4

On prépare un stick antitranspirant en mélangeant les composés suivants :

5	- Composé de l'exemple 1	1,0	g
	- Alcool stéarylique	25	g
	- Hydroxychlorure d'aluminium anhydre micro moulu	17,5	g
	- Talc vendu par la Société LUZENAC	2	g
10	- Butylhydroxytoluène	0,025	g
	- Parfum qs		
	- Mélange cyclopentadiméthylsiloxane/ cyclotétradiméthylsiloxane/cyclohexa- diméthylsiloxane (62 à 72/4/24), vendu sous la dénomination DC 345 FLUID par la Société DOW CORNING	qsp	100 g

EXEMPLE 5

On prépare une huile moussante pour le bain en mélangeant les composés suivants :

5	- Composé de l'exemple 2	2	g
	- Mélange 50/50 de lauryléthersulfate de monoisopropanolamine/diéthanolamide d'acide de coprah, vendu sous la dénomination TEXAPON WW99 par la Société HENKEL	40	g
10	- Monolaurate de sorbitan à 20 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination TWEEN 20 par la Société ICI	5	g
15	- Huile de sésame vierge	25	g
	- Butylhydroxytoluène	0,1	g
	- Butylhydroxyanisole	0,04	g
	- Parahydroxybenzoate de propyle	0,15	g
	- Parfum qs		
20	- Huile de colza raffinée désodorisée	qsp 100	g



EXEMPLE 6

On prépare un bâton de rouge à lèvres ayant la composition suivante :

5	- Ozokerite	14,9	g
	- Cire microcristalline	4,9	g
	- Cire de Candellila	7,4	g
	- Composé de l'exemple 1	1,0	g
10	- Huile de Jojoba	6,2	g
	- Huile de ricin	1,2	g
	- Lanoline	18,6	g
	- Lanoline acétylée	9,9	g
	- Huile de vaseline	11,1	g
	- Talc	3,7	g
15	- Mica-titane	8,7	g
	- D and C Red 7 calcium lake	5,2	g
	- D and C Red 7 Barium lake	2,8	g
	- FDC Yellow 5	1,0	g
20	- Dioxyde de titane	3,1	g
	- Butylhydroxytoluène	0,3	g
	- Parfum	qs	

en mélangeant les huiles à une température de 50 à 60°C. Les pigments et laques organiques sont broyés dans la phase huileuse.

25 On ajoute alors les cires fondues, le talc et le micatitane puis le parfum.

La composition est alors coulée dans un moule.

L'application du rouge à lèvres est aisée (glisse facilement) et celui-ci confère de la douceur aux lèvres.

EXEMPLE 7

On prépare une émulsion solaire H/E de composition suivante :

5	- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination SINNOWAX AO par la Société HENKEL	7	g
10	- Mélange de mono- et distéarate de glycérol non auto-émulsionnable	2	g
	- Alcool cétylique	1,5	g
	- Huile de silicone	1,5	g
	- Composé de l'exemple 1	10	g
15	- Paraméthoxycinnamate de 2-éthylhexyle, vendu sous la dénomination PARSOL MCX par la Société GIVAUDAN	5	g
	- Glycérine	15	g
	- Conservateurs qs		
20	- Eau purifiée	qsp 100	g

en dissolvant d'abord le filtre dans la phase grasse contenant les émulsionnants, puis en chauffant cette phase grasse à une température de 80 à 85°C et en ajoutant, sous vive agitation, l'eau préalablement chauffée à une température d'environ 80°C.

25

La composition, d'application aisée sans effet collant, confère de la douceur à la peau tout en la protégeant du rayonnement UV.

EXEMPLE 8

On prépare une émulsion H/E ayant la composition suivante :

5	- Triglycérides d'acides caprique/caprylique, vendus sous la dénomination MIGLYOL 812 par la Société DYNAMIT NOBEL	11	g
	- Composé de l'exemple 1	5	g
	- Glycérol	2	g
	- Triéthanolamine	0,80	g
10	- Conservateurs qs		
	- Acide polyacrylique réticulé modifié, vendu sous la dénomination PEMULEN TR 2 par la Société GOODRICH	0,1	g
15	- Acide polyacrylique réticulé, vendu sous la dénomination CARBOPOL 940 par la Société GOODRICH	0,6	g
	- Eau	qsp	100 g

20 en mélangeant; à froid, dans la phase aqueuse, les acides  
polyacryliques réticulés d'une part et, d'autre part, en mélangeant les  
autres ingrédients qui constituent la phase grasse que l'on introduit  
ensuite dans la phase aqueuse par agitation.

EXEMPLE 9

25

On réalise une émulsion H/E de la même façon qu'à l'exemple 8,  
en remplaçant le composé de l'exemple 1 par le composé de l'exemple  
2.

30

Les compositions des exemples 8 à 9, d'application aisée sans  
effet collant, confèrent de la douceur à la peau.

EXEMPLE 10

On prépare une laque capillaire aérosol ayant la composition suivante :

5	- Composé de l'exemple 2	0,4	g
	- Copolymère acétate de vinyl-90/acide crotonique-10 neutralisé à 100% par l'aminométhylpropanol	3,2	g
	- Ethanol	33,4	g
10	- Diméthyléther	43,0	g
	- Pentane	20,0	g

La chevelure laquée avec cette composition présente une brillance et une facilité de brossage améliorée.

15

EXEMPLE 11

On prépare un vernis à ongles ayant la composition suivante :

	- Nitrocellulose	10,82	g
20	- Résine toluène sulfonamide formaldéhyde, vendue sous la dénomination KETJENFLEX MS 80 par la Société AKZO	9,74	g
	- Acétylcitrate de tributyle vendu sous la dénomination CITROFLEX A4 par la Société PFIZER	6,495	g
25	- Toluène	30,91	g
	- Acétate de butyle	21,64	g
	- Acétate d'éthyle	9,27	g
	- Alcool isopropylique	7,72	g
	- Stéaralkonium hectorite	1,35	g
30	- Pigments	1,00	g
	- Acide citrique	0,055	g
	- Composé de l'exemple 1	1,00	g

Le composé de l'exemple 1 peut être remplacé par les composés des exemples de préparation 8, 9 ou 16.

5 L'étalement du vernis sur l'ongle est aisé et on obtient un film présentant une très bonne adhésion sur l'ongle ainsi qu'une bonne brillance. On observe également une bonne tenue de la brillance dans le temps et une bonne résistance du film à l'abrasion.

### EXEMPLE 12

10 On prépare un shampoing de composition suivante :

- Alkyl(C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>-C<sub>11</sub>/20-40-40)polyglycoside  
(1,4), vendu à 50% de MA par la Société  
HENKEL sous la dénomination APG 300 15 g MA
- 15 - Composé de l'exemple 1 1 g
- Parfum, conservateur qs
- HCl qs pH=7
- Eau qsp 100 g

20 Les cheveux lavés avec ce shampoing sont brillants et faciles à démêler.

EXEMPLE 13

On prépare un shampoing de composition suivante :

- |    |  |     |       |
|----|--|-----|-------|
| 5  | - Tensio-actif non-ionique de type hydroxy-propyléther obtenu par condensation, en catalyse alcaline, de 3,5 moles de glycidol sur un mélange d'alphadiols en C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> selon le brevet français n° 2.091.516 | 10  | g     |
|    | - Composé de l'exemple 1   | 0,5 | g     |
| 10 | - Parfum, conservateur   | qs  |       |
|    | - pH spontané = 5,8  |     |       |
|    | - Eau  | qsp | 100 g |

Les cheveux lavés avec ce shampoing sont brillants et faciles à démêler.

15

EXEMPLE 14**STICK POUR LE SOIN DES LEVRES**

On mélange à chaud (50-60°C) les ingrédients suivants :

- |    |                           |     |   |
|----|---------------------------|-----|---|
| 20 | - Cire de Carnauba        | 10  | g |
|    | - Cire microcristalline   | 6   | g |
|    | - Huile de ricin          | 30  | g |
|    | - Lanoline                | 25  | g |
|    | - Composé de l'exemple 1  | 2   | g |
| 25 | - Huile de vaseline       | 12  | g |
|    | - Lanolate d'isopropyle   | 14  | g |
|    | - Acétate de tocophérol   | 0,5 | g |
|    | - Palmitate de vitamine A | 0,5 | g |

30

On coule le mélange dans un moule.

Après refroidissement, on obtient un stick de soin des lèvres qui est facile à appliquer - il glisse facilement - et qui confère de la douceur aux lèvres.

EXEMPLE 15**FOND DE TEINT**

On prépare un fond de teint à partir des constituants suivants :

5	- Eau déminéralisée	53,01 g
	- Propylèneglycol	6,5 g
	- Silicate de magnésium et d'aluminium	1,12 g
	- Oxyde de fer jaune	0,8 g
	- Oxyde de fer brun	0,67 g
10	- Oxyde de fer noir	0,23 g
	- Oxyde de titane	5,3 g
	- Parahydroxybenzoate de propyle	0,05 g
	- Parahydroxybenzoate d'éthyle	0,20 g
	- Triéthanolamine	0,93 g
15	- Mélange de mono- et distéarate non autoémulsionnable	0,37 g
	- Composé de l'exemple 1	5 g
	- Cyclopentadiméthylsiloxane	14 g
	- Acide stéarique	1,86 g
20	- Stéarate de polyéthylèneglycol à 2 moles d'oxyde d'éthylène	0,56 g
	- Trichloro-2,4,4'-hydroxy 2'-diphényléther, vendu sous la dénomination "IRGASAN DP 300" par la Société CIBA GEIGY	0,1 g
25	- Poudre de polyéthylène	9,3 g

On chauffe l'eau à 90°C, on y disperse le propylèneglycol et on agite. On refroidit à 70°C, on ajoute le silicate, les pigments et les conservateurs. On agite jusqu'à homogénéité. On stabilise la température à 60°C, puis on ajoute la triéthanolamine. On stabilise la température à 60°C et on introduit la phase grasse préalablement préparée contenant l'IRGASAN DP 300. On réalise une émulsion huile-dans-eau par agitation. A 40°C, on ajoute une poudre de polyéthylène et on refroidit.

EXEMPLE 16**SERUM SOIN DES ONGLES**

On réalise le mélange suivant :

5	- Cyclopentadiméthylsiloxane	99,4	g
	- Acétate de tocophérol	0,1	g
	- Composé de l'exemple 1	0,5	g

10 Ce produit s'applique sur l'ongle en massage. Après un temps suffisant pour permettre à la silicone de s'évaporer, on peut appliquer un vernis sur l'ongle sans que sa tenue ne soit altérée.

EXEMPLE 17**CREME**

15

Phase A

	- Alcool cétylique	4	g
	- Tristéarate de sorbitan	0,9	g
	- Stéarate de polyéthylèneglycol à 40 moles		
20	d'oxyde d'éthylène	2	g
	- Stéarate de glycéryle	3	g
	- Myristate de myristyle	2	g
	- Palmitate d'octyle	5	g
	- Polyisobutène hydrogéné vendu sous la		
25	dénomination "PARLEAM" par la Société		
	NIPPON OIL & FATS	6,5	g

Phase B

	- Perfluoropolyéther vendu sous la		
30	dénomination "FOMBLIN HCR" par la		
	Société AUSIMONT	10,4	g
	- Composé de l'exemple 14	5	g



**Phase C**

- Conservateurs	0,35	g
- Glycérol	8	g
- Eau	16,25	g

5

**Phase D**

- Eau	35,3	g
- Imidazolidinylurée	0,3	g

10        On chauffe la phase A à 80°C, on y ajoute la phase B, on maintient à 80°C. On chauffe la phase C à 80°C et on l'ajoute dans les phases A et B. On émulsionne à 80°C, puis on abaisse la température à 45°C. On ajoute la phase C sous vive agitation.

EXEMPLE 18**CREME**

5 Selon le même mode opératoire qu'à l'exemple 17, on prépare une  
crème de composition suivante :

**Phase A**

	- Alcool cétylique	4	g
	- Tristéarate de sorbitan	0,9	g
10	- Stéarate de polyéthylèneglycol à 40 moles d'oxyde d'éthylène	2	g
	- Stéarate de glycéryle	3	g
	- Myristate de myristyle	2	g
	- Palmitate d'octyle	5	g
15	- Polyisobutène hydrogéné	6,5	g

**Phase B**

	- Composé de l'exemple 14	3	g
--	---------------------------	---	---

**Phase C**

20	- Conservateurs	0,35	g
	- Glycérol	30	g
	- Eau	17	g

**Phase D**

25	- Imidazolidinylurée	0,35	g
	- Eau	25,9	g

EXEMPLE 19

On prépare, selon le même mode opératoire qu'à l'exemple 6, un bâton de rouge à lèvres ayant la composition suivante :

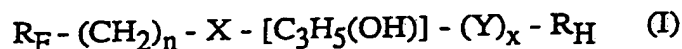
5	- Ozokérite	15	g
	- Cire d'abeille	8	g
	- Cire de Carnauba	4	g
	- Composé de l'exemple 12	2	g
	- Huile de jojoba	7	g
10	- Huile de sésame	10	g
	- Huile de ricin	2	g
	- Lanoline	20	g
	- Lanoline acétylée	10	g
	- Huile de vaseline	10	g
15	- Oxyde de titane	3	g
	- FD & C Yellox n°6 aluminium lake	3	g
	- DC Red n°7 calcium lake	6	g
	- Parfum	qs	

20

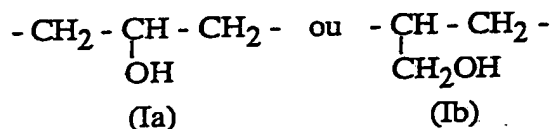
L'application du rouge à lèvres est aisée (glisse facilement) et celui-ci confère de la douceur aux lèvres.

REVENDICATIONS

## 1. Composés de formule :



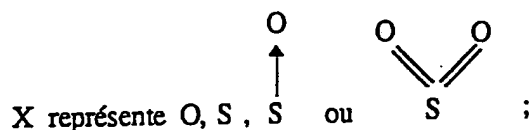
5 dans laquelle  $C_3H_5(OH)$  représente les structures :



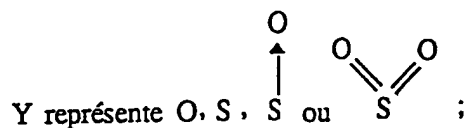
10  $R_F$  représente un radical alkyle perfluoré en  $C_4-C_{20}$  ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés en  $C_4-C_{20}$ ;

$R_H$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{22}$  ou un mélange de radicaux alkyle linéaires ou ramifiés en  $C_1-C_{22}$  ou un radical aryle ou aralkyle;

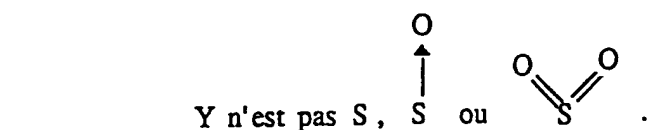
15 n est compris entre 0 et 4;



20 x représente 0 ou 1;



25 sous réserve que lorsque  $X = S, \overset{\substack{O \\ \uparrow}}{S}$  ou  $\begin{array}{c} O & O \\ // & // \\ S \end{array}$ ,



30

## 2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que :

$R_F$  représente un radical alkyle perfluoré en  $C_6-C_{12}$ ;

$R_H$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_3-C_{18}$ , un radical aryle en  $C_6-C_{10}$  ou un radical aralkyle en  $C_7-C_{15}$ ,

35

n est 2,

X représente O ou S, et

Y représente O.

3. Utilisation des composés de formule (I) selon la revendication 1 ou 2, dans des compositions cosmétiques.

5 4. Composition cosmétique comportant au moins un composé selon la revendication 1 ou 2.

10 5. Composition cosmétique selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle est sous forme de lait, crème, lotion huileuse ou oléo-alcoolique, gel gras ou oléoalcoolique, dispersion vésiculaire à base de lipides amphiphiles ioniques ou non-ioniques, bâtonnet solide, pâte, spray ou mousse aérosol.

15 6. Composition cosmétique selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce qu'elle est sous forme de lait, de crème de soin pour la peau ou les cheveux, de crème, lotion ou lait démaquillant, de crème, gel, lotion ou lait anti-solaire, de crème ou mousse de rasage, de lotion après-rasage, de shampooing ou d'après-shampooing, de déodorant corporel, de pâte dentifrice, de laque, de produit de maquillage des cils, sourcils, ongles, lèvres ou peau, de crème de traitement de l'épiderme, de fond de teint, de bâton de rouge à lèvres, de fard à paupières ou à joues, d'eye-liner, mascara ou de produit de  
20 soin pour les lèvres ou les ongles.

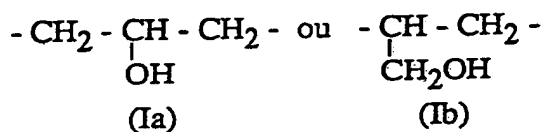
7. Composition cosmétique selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce qu'elle comporte 0,1 à 25% en poids du composé de formule (I).

25 8. Composition cosmétique selon l'une des revendications 4 à 7, caractérisée en ce qu'elle comporte un ou plusieurs adjuvants choisis dans le groupe formé des corps gras usuels, des solvants organiques, des silicones, les épaississants, les adoucissants, des filtres solaires UV-A ou UV-B ou à bande large, des agents anti-mousses, des agents hydratants, des humectants, des parfums, des conservateurs, des sensio-actifs, des charges, des séquestrants, des émulsionnants, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, des anti-perspirants, des agents alcalinisants, des colorants, des pigments, des agents propulseurs, des anti-oxydants et des anti-  
35 radicaux libres.

9. Procédé de préparation des composés de formule (I) :



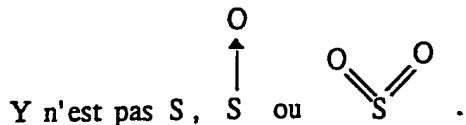
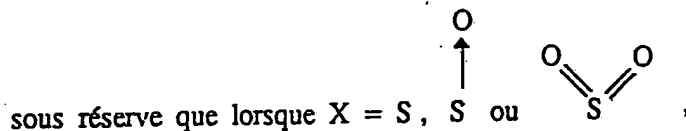
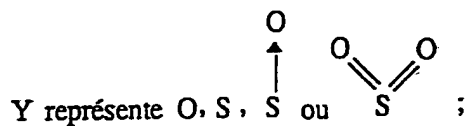
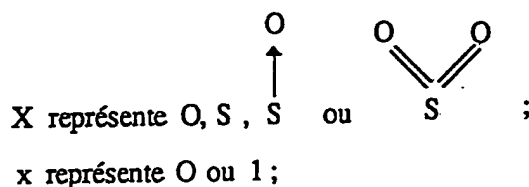
dans laquelle  $C_3H_5(OH)$  représente les structures :



$R_F$  représente un radical alkyle perfluoré en  $C_4-C_{20}$  ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés en  $C_4-C_{20}$ ;

$R_H$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{22}$  ou un mélange de radicaux alkyle linéaires ou ramifiés en  $C_1-C_{22}$  ou un radical aryle ou aralkyle;

$n$  est compris entre 0 et 4;

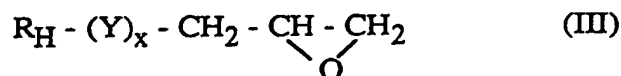


30

caractérisé en ce qu'il comporte au moins la réaction d'un composé fluoré à hydrogène acide de formule (II) :



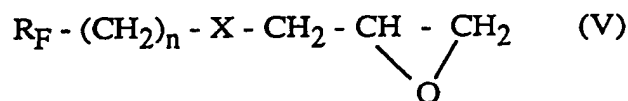
avec un époxyde de formule (III) :



ou la réaction d'un composé hydrocarboné à hydrogène acide de formule (IV) :



avec un époxyde fluoré de formule (V) :



dans lesquelles  $R_F$ ,  $R_H$ ,  $n$  et  $x$  ont les significations ci-dessus,  $X$  désigne O ou S,  $Y$  désigne O ou S, sous réserve que lorsque  $X$  est S,  $Y$  n'est pas S,

en présence d'un composé basique ou acide jouant le rôle de réactif ou de catalyseur; l'oxydation éventuelle de la fonction mercaptan en sulfoxyde ou sulfone avec de l'eau oxygénée et la récupération du composé de formule (I) obtenu.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la réaction du composé fluoré à hydrogène acide et de l'époxyde a lieu en présence ou en l'absence de solvant.

11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que ledit composé jouant le rôle de réactif ou de catalyseur est présent en une quantité comprise entre 1 et 100% molaire par rapport au composé fluoré à hydrogène acide de formule (II) ou (IV).

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la quantité dudit composé jouant le rôle de réactif ou de catalyseur est comprise entre environ 2 et 10% molaire par rapport au composé fluoré à hydrogène acide de formule (II) ou (IV).

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 92/01140

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>5</sup> C07C 323/12; C07C 43/13; A61K 7/00; C07C 317/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>5</sup> C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR, A, 2 516 920 (INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE CHIMIQUE APPLIQUEE) 27 May 1983 (cited in the application) see page 16;claim 1	1,2
X	DE, A, 2 052 579 (W. BLÖCHL) 4 May 1972 see page 19 - page 21;claims 1-3	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, No. 16, 17 April 1989, Columbus, Ohio, US; abstract No. 141248p, H. MATSUO ET AL. "Cosmetic skin and hair preparations containing fluoroalkyl-containing ethers." page 386;column 2;see abstract & JP, A, 63 183 508 (NIPPON OILS AND FATS CO., LTD.; ASAHI GLASS CO., LTD.) 28 July 1988	1-4
A	US, A, 4 126 702 (L'OREAL) 21 November 1978 see column 15 - column 19;claims 1,2,6,15, 16, 20 see column 6 - column 8;examples 1-3 ./.	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"-" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"." document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 1993 (23.03.93)

Date of mailing of the international search report

14 April 1993 (14.04.93)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 92/01140

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR, A, 2 416 222 (CIBA-GEIGY AG.) 31 August 1979 see page 21 - page 23; claims 1-3, 6, 11 see page 11, line 31 - line 37	1-3

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9201140  
SA 68799

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 23/03/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2516920	27-05-83	None	
DE-A-2052579	04-05-72	BE-A- 774484	26-04-72
		CH-A- 1511071	
		FR-A- 2113219	23-06-72
US-A-4126702	21-11-78	LU-A- 67263	09-10-74
		AT-B- 342778	25-04-78
		BE-A- 812570	20-09-74
		CA-A- 1058633	17-07-79
		CH-A- 590657	15-08-77
		DE-A, C 2413697	03-10-74
		FR-A, B 2222351	18-10-74
		GB-A- 1431153	07-04-76
		NL-A- 7403769	24-09-74
		SE-B- 412061	18-02-80
		SE-B- 432522	09-04-84
		SE-A- 7709160	12-08-77
		US-A- 3972914	03-08-76
FR-A-2416222	31-08-79	US-A- 4266080	05-05-81
		DE-A, C 2856587	09-08-79
		GB-A, B 2011901	18-07-79
		JP-C- 1454047	10-08-88
		JP-A- 54103808	15-08-79
		JP-B- 62059697	12-12-87

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 92/01140

Demande Internationale No

<b>I. CLASSEMENT DE L'INVENTION</b> (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span>CIB 5 C07C323/12;</span> <span>C07C43/13;</span> <span>A61K7/00;</span> <span>C07C317/18</span> </div>		
<b>II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée <sup>8</sup>		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	C07C	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>9</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b> <sup>10</sup>		
Catégorie <sup>o</sup>	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire <sup>12</sup> des passages pertinents <sup>13</sup>	No. des revendications visées <sup>14</sup>
X	FR,A,2 516 920 (INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE CHIMIQUE APPLIQUEE) 27 Mai 1983 cité dans la demande voir page 16; revendication 1 ---	1,2
X	DE,A,2 052 579 (W. BLÖCHL) 4 Mai 1972 voir page 19 - page 21; revendications 1-3 --- <div style="text-align: right;">-/--</div>	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>o</sup> Catégories spéciales de documents cités:<sup>11</sup></p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center;">23 MARS 1993</div>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center;">14. 04. 93</div>	
Administration chargée de la recherche internationale <div style="text-align: center;">OFFICE EUROPEEN DES BREVETS</div>	Signature du fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center;">FINK D.G.</div>	

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS <sup>14</sup>		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDiques SUR LA DEUXIEME FEUILLE).
Catégorie <sup>o</sup>	Identification des documents cités, <sup>16</sup> avec indication, si nécessaire des passages pertinents <sup>17</sup>	No. des revendications visées <sup>18</sup>
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 16, 17 Avril 1989, Columbus, Ohio, US; abstract no. 141248p, H. MATSUO ET AL. 'Cosmetic skin and hair preparations containing fluoroalkyl-containing ethers.' page 386 ;colonne 2 ; voir abrégé & JP,A,63 183 508 (NIPPON OILS AND FATS CO., LTD.; ASAHI GLASS CO., LTD.) 28 Juillet 1988 ----	1-4
A	US,A,4 126 702 (L'OREAL) 21 Novembre 1978 voir colonne 15 - colonne 19; revendications 1,2,6,15,16,20 voir colonne 6 - colonne 8; exemples 1-3 ----	1-4
A	FR,A,2 416 222 (CIBA-GEIGY AG.) 31 Août 1979 voir page 21 - page 23; revendications 1-3,6,11 voir page 11, ligne 31 - ligne 37 -----	1-3

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9201140  
SA 68799

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

23/03/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2516920	27-05-83	Aucun	
-----			
DE-A-2052579	04-05-72	BE-A- 774484	26-04-72
		CH-A- 1511071	
		FR-A- 2113219	23-06-72
-----			
US-A-4126702	21-11-78	LU-A- 67263	09-10-74
		AT-B- 342778	25-04-78
		BE-A- 812570	20-09-74
		CA-A- 1058633	17-07-79
		CH-A- 590657	15-08-77
		DE-A, C 2413697	03-10-74
		FR-A, B 2222351	18-10-74
		GB-A- 1431153	07-04-76
		NL-A- 7403769	24-09-74
		SE-B- 412061	18-02-80
		SE-B- 432522	09-04-84
		SE-A- 7709160	12-08-77
		US-A- 3972914	03-08-76
-----			
FR-A-2416222	31-08-79	US-A- 4266080	05-05-81
		DE-A, C 2856587	09-08-79
		GB-A, B 2011901	18-07-79
		JP-C- 1454047	10-08-88
		JP-A- 54103808	15-08-79
		JP-B- 62059697	12-12-87
-----			

EPO FORM P0672

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82